

**WEST**

## End of Result Set



Generate Collection

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 18, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-209306

DERWENT-WEEK: 198730

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat- and water-resistant epoxy! resin prepn. - by reacting unsatd. cpd.  
with per:acetic acid contg. poly:phosphoric acid or salt

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

DAICEL CHEM IND LTD

CODE

DAIL

PRIORITY-DATA: 1985JP-0275990 (December 10, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 62135467 A	June 18, 1987		008	
JP 95076217 B2	August 16, 1995		007	C07D301/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP62135467A	December 10, 1985	1985JP-0275990	
JP95076217B2	December 10, 1985	1985JP-0275990	
JP95076217B2		JP62135467	Based on

INT-CL (IPC): C07D 301/14; C07D 303/14; C08G 59/02; C08G 59/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62135467A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of an epoxy cpd. of formula (I) comprises reacting an unsatd. cpd. of formula (II) with peracetic acid 0.01-1.0 polyphosphoric acid or its metal salt is added. (R1 = organic cpd. residue having 1 of active hydrogen; n1, n2, ... n1 = integer of 0-100 provided that their sum is 1-100; 1 = integer of 1-100; B is of formula (III) (X is (IV), CH=CH2 or -CHOH-CH2OR2 (R2 = H, alkyl, carboalkyl or carboaryl) and cpd. (I) contains at least one (IV) Gp.); (A) is (V). The organic cpd. corresp. to R is e.g. an alcohol, a phenol, a carboxylic acid, an amine, a thiol. The polyphosphoric acid is e.g. pyrophosphoric acid, metaphosphoric acid, triphosphoric acid.

ADVANTAGE - Process gives epoxy resin having a reduced content of an acidic substance and enhanced thermal resistance, water resistance and weather resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HEAT WATER RESISTANCE POLYEPOXIDE RESIN PREPARATION REACT UNSATURATED COMPOUND PER ACETIC ACID CONTAIN POLY PHOSPHORIC ACID SALT

DERWENT-CLASS: A21 E13

**WEST**

Generate Collection

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 18, 1987

PUB-NO: JP362135467A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62135467 A  
TITLE: PRODUCTION OF EPOXY RESIN

PUBN-DATE: June 18, 1987

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAKAI, KATSUHISA

MURAI, TAKAAKI

UEDA, ISASATO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAICEL CHEM IND LTD

APPL-NO: JP60275990

APPL-DATE: December 10, 1985

US-CL-CURRENT: 549/512; 549/554

INT-CL (IPC): C07D 303/14; C08G 59/02

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an alicyclic epoxy resin having excellent heat-resistance, water-resistance and weather resistance and having extremely low content of acidic substance, by reacting an unsaturated compound with a peracid in the presence of a specific amount of polyphosphoric acid or its metal salt.

CONSTITUTION: An epoxy resin of formula III [B is cyclohexane skeleton having substituent group of formula IV [X is group of formula V, VI or VII (R2 is H, alkyl, etc.)] can be produced by reacting a polyether compound of formula I (R1 is organic compound residue having 1 active hydrogen atoms;  $n_1 \sim n_l$  are integers of  $0 \sim 100$  and their sum is  $1 \sim 100$ ; A is cyclohexane skeleton of formula II having vinyl group) with peracetic acid in the presence of polyphosphoric acid (e.g. phosphoric acid, metaphosphoric acid, etc.) or its metal salt (e.g. Na salt, K salt, etc.). The amount of the polyphosphoric acid, etc., is  $0.01 \sim 1.0\%$  of the peracetic acid.

EFFECT: The amount of added polyphosphoric acid or its metal salt can be decreased to an extremely low level.

COPYRIGHT: (C)1987, JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-135467

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月18日

C 07 D 303/14  
C 08 G 59/02

NGY

6640-4C  
6561-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭60-275990

⑰ 出 願 昭60(1985)12月10日

⑱ 発 明 者 酒 井 勝 寿 大竹市玖波 6-8-5

⑲ 発 明 者 村 井 孝 明 大竹市玖波 4-13-5

⑳ 発 明 者 植 田 軍 吏 岩国市室の木 4 丁目 58-21

㉑ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町 1 番地  
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 越 場 隆

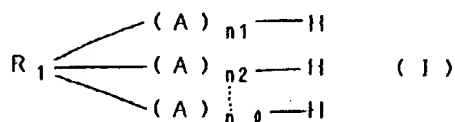
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

エポキシ樹脂の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物を、過酢酸と反応させ一般式(II)で表わされるエポキシ化合物を製造する工程において、過酢酸に対し 0.01 ~ 1.0% のポリリン酸またはその金属塩を添加することを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

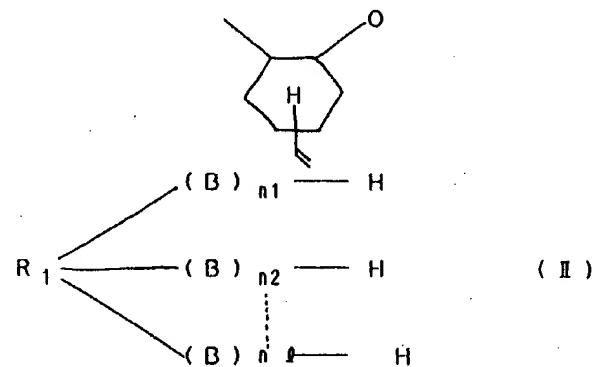


但し、R<sub>1</sub> は j ケの活性水素を有する有機化合物残基。

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、...、n<sub>j</sub> は 0 又は 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 である。

j は 1 ~ 100 の整数を表わす。

A はビニル基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。

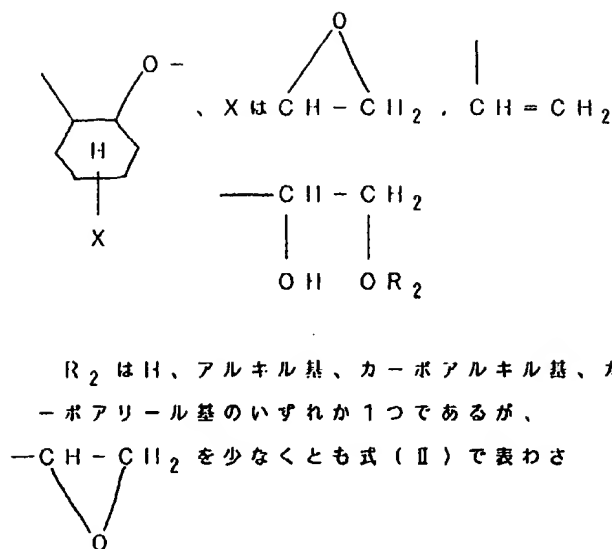


ただし R<sub>1</sub> は j ケの活性水素を有する有機化合物残基。

n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、...、n<sub>j</sub> は 0 又は 100 の整数でその和が 1 ~ 100 である。

j は 1 ~ 100 の整数を表わす。

B は置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



れた樹脂中に 1 個以上含む。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の技術分野)

本発明は、耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれた脂環式エポキシ樹脂の製造方法に関する。

#### (技術的背景)

一般に最も広く使用されているエポキシ樹脂は、

耐熱性、耐候性に優れ、且つ、従来の脂環式エポキシ樹脂に比べ高い反応性を有し、酸無水物、フェノールアミン硬化が可能である。

#### (従来技術)

特開昭 60-161973 ではエポキシ化合物 (II) は不飽和化合物 (I) とエポキシ化剤とを反応させて製造することを提案している。工業生産を考えた場合、エポキシ化剤としては、比較的安定で、反応にも富み、工業的に安価に入手可能な過酢酸が有利である。しかし、本発明者らが検討したところ化合物 (I) と過酢酸との反応において (II) の化合物と同時に酢酸以外の酸性物質が副生し、この酸性物質は反応時の温度が高いほど、また仕込み過酢酸の量が多いほど、さらに過酢酸の濃度が高いほど、より多く生成し、一旦生成すると蒸留や水洗等の通常の方法で除去することはきわめて困難であることが判明した。エポキシ樹脂中に含まれているこの酸性物質はエポキシの安定性を低下させるだけでなく、その硬化物の物性にも影響を及ぼすと考えられる。たとえば、

ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるエビービス型エポキシ樹脂である。この樹脂は液体から固体までの幅広い製品が得られ、常温においてポリアミンで硬化できるほど反応性が高い。しかし、その硬化物は耐水性にすぐれ強靱であるにもかかわらず、耐候性、電気的性質が悪いこと、熱変形温度が低いことなどの欠点がある。

IC、LSI または超 LSI などの封止用樹脂としては、ノボラックフェノールやノボラッククレゾール型のエポキシ樹脂が使用されているが樹脂中に含まれるハロゲンが電子部品の電気特性を低下させる等の問題が起きている。

一方、脂環式エポキシ樹脂は、ハロゲンを含まず、電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂である。しかし、現在製造されている脂環式エポキシ樹脂は反応性が低いため、硬化方法も限られている。

特開昭 60-161973 で提案された一般式 (II) で現わされるエポキシ樹脂は、耐水性、

半導体の封止用に用いた時は、絶縁性を低下させ金属線の腐蝕の原因となる可能性がある。このため酸性物質の生成はできるだけ抑えることが望ましい。実際、反応時の温度、仕込み過酢酸の量、過酢酸の濃度を低下させることにより、ある程度酸性物質の生成を抑えることが可能であるが、反応速度が遅く、エポキシ化率も低くなり経済面から見ても実用的ではなかった。

#### (発明の目的)

本発明は上記の問題点を解決するものであり、耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれ、かつ、酸性物質の含有量のきわめて少ない脂環式エポキシ樹脂の製造方法を提供するものである。

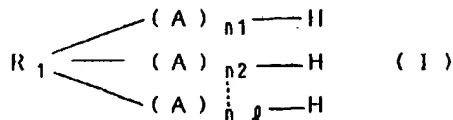
本発明者等は前記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ビニルシクロヘキサン骨格を有するポリエーテル化合物を過酢酸と反応させる工程において、過酢酸に対し、0.01 ~ 1.0% のポリリン酸またはその金属塩を添加することにより、酸性物質濃度のきわめて低いエポキシ樹脂を製造し得ることを見出し本発明に至った。

た。

(発明の構成)

すなわち、本発明は

【一般式(Ⅰ)で表わされる不飽和化合物を、過酢酸と反応させ一般式(Ⅱ)で表わされるエポキシ化合物を製造する工程において、過酢酸に対し0.01～1.0%のポリリン酸またはその金属塩を添加することを特徴とするエポキシ化合物の製造方法。

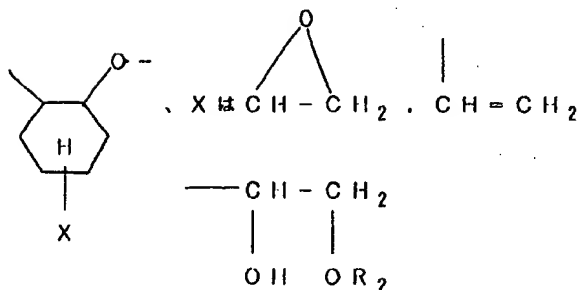


但し、 $R_1$  は  $l$  個の活性水素を有する有機化合物残基。

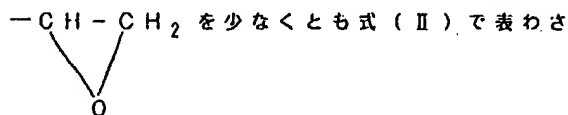
$n_1, n_2, \dots, n_l$  は0又は1～100の整数で、その和が1～100である。

$l$  は1～100の整数を表わす。

Aはビニル基を有するシクロヘキサン骨格



$R_2$  はH、アルキル基、カーボアルキル基、カーボアリアル基のいずれか1つであるが、

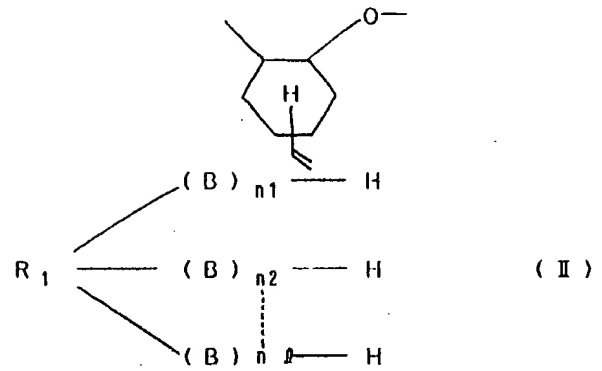


である。

次に本発明について詳述する。

本発明の(Ⅱ)式で表わされる新規エポキシ樹脂において、 $R_1$  は活性水素を有する有機物残基であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、

であり、次式で表わされる。



ただし  $R_1$  は  $l$  個の活性水素を有する有機化合物残基。

$n_1, n_2, \dots, n_l$  は0又は100の整数でその和が1～100である。

$l$  は1～100の整数をあらわす。

Bは置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。

カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、

ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等がある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジア

ミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、

ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

この場合、エポキシ樹脂の一般式(Ⅱ)に於て、不飽和2重結合は全部または一部エポキシ化されたものとなる。

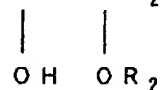
一般式(Ⅱ)における $n_1$ 、 $n_2$ …… $n_l$ は0または1~100であり、その和が1~100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

$l$ は1~100までの整数である。

式(Ⅱ)におけるBの置換基Xのうち、  
 $\text{—CH—CH}_2$  が多ければ多い

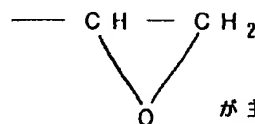


程好ましい。特に  $\text{—CH—CH}_2$  は少なければ



少ない程好ましい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは



が主なものである。

本発明の(Ⅱ)式であらわされる新規エポキシ樹脂の製造は、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られるポリエーテル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体を過酸等の酸化剤でエポキシ化することによって製造することができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドはブタジエンの2値化反応によって得られるビニルシクロヘキセンを過酢酸によって部分エポキシ化することによって得られる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドを活性水素存在下に重合させるときには触媒を使用することが好ましい。

炭媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基酸、甲酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ類、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は出発原料に対して0.01~10%、好ましくは0.1~5%の範囲で使用することができる。反応温度は-70~200℃、好ましくは-30℃~100℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。

ポリリン酸およびその 金属塩の添加量  
が過酢酸に対し、0.01%未満の時は酢酸以外の  
酸性物質の生成を抑える顕著な効果は見られず、  
また1.0%以上添加してもさらに効果を期待でき  
ず製造コストが高くなるだけである。したがって、  
添加剤の量は過酢酸に対して0.01～1.0%好ま  
しくは0.05～0.5%である。

ポリリン酸およびその 金属塩は化合物  
(I) 溶液に直接添加するか、徐々に滴下すること  
ができる。また、過酢酸に溶解させて使用する  
ことができる。

反応温度は0~70℃が好ましい。0℃以下では反応が遅く70℃以上では過酢酸の分解が起きる。

溶媒は反応混合液の低下、過酢酸の稀釈による安定化等の目的で芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等を用いることができる。

不飽和結合に対する過酢酸の仕込みモル比は不

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

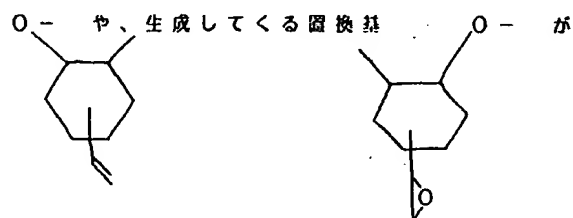
さて、本発明は、このようにして合成したビニル基側鎖を有する一般式 (I) で表わされる化合物を過酢酸によってエポキシ化する際、過酢酸に対して 0.01 ~ 1.0% のポリリン酸またはその金属塩を添加する。

ポリリン酸としては、リン酸、メタリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、テトラポリリン酸等を使用することができる。また、その  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  等のアルカリ金属塩、および  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mn}$  等の過渡金属塩を使用することができる。ポリリン酸およびそのアルカリ金属塩は、その一部または全部が、アルキルエステル、フェニルエステル等の有機エステルになっているものも使用できる。

ポリリン酸およびその

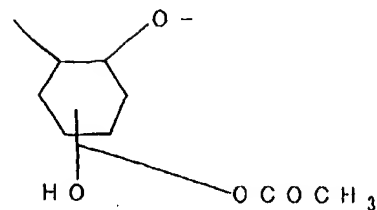
飽和結合をどれ位残存させたいか等の目的に応じて変化させることができる。不飽和結合に対する過酢酸の仕込みモル比が大きいとき、エポキシ基が多い化合物が生成するが同時に次に述べる副反応が多く生ずる。一方、モル比を小さくすると副反応は少なくなるがエポキシ基も少なくなる。したがって、過酢酸の仕込み量は 0.6 ~ 1.5 倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によってオレフィン結合の  
エポキシ化と同時に原料中の置換基



過酢酸等と副反応を起こした結果、変性された置換基が生じ目的化合物中に含まれてくる。変性された置換基は下の様な構造のものが主であり、随

酸以外の酸性物質も含まれる。



目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

添加したポリリン酸およびその金属塩は必要に応じて、水洗および吸着処理等により容易に系内から除去することが可能である。

本発明によって得られるエポキシ樹脂は、一般に混合物として得られる場合が多い。このようにして得られたエポキシ化合物は、フェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤を用いて架橋させることによって、そのハロゲン不純物、酸性物質の濃度の低さから優れたLSI封止材料として用いることができる。

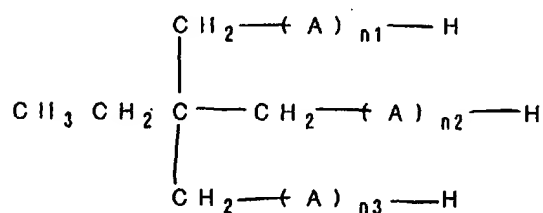
また、コイルへの含浸等のエポキシドの従来の用途の代替品としても重合度等を自由に調整する

ことにより性能を適合させることができる長所を有している。さらにLEDや半導体の封止剤、塗料等幅広い用途に適用できる。

以下に実施例をあげて、さらに本発明を詳しく説明する。

#### 実施例 1

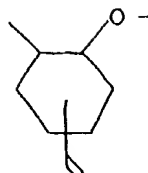
トリメチロールプロパン 134g (1モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド 1860g (15モル)を混合し、触媒として $\text{BF}_3$ -エーテラートの10%酢酸エチル溶液 400gを50℃で4時間かけて滴下した。得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して下式の構造をもつ不飽和化合物 1990gを得た。



( $n_1 + n_2 + n_3 = \text{平均} 15$ )

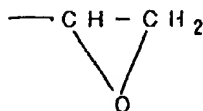
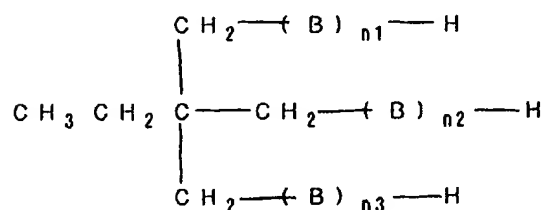
ただし、Aは次式で表わされる。





この化合物 500g を酢酸エチル 250g に溶解して反応器に仕込み、これにピロリン酸カリウム 0.2g 添加した過酢酸 286g (ビニル基に対するモル比 1.0) を酢酸エチル溶液として 50℃ で 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 50℃ で 2 時間熟成した。

酢酸、酢酸エチル、および過酢酸を除去後、ふたたび酢酸エチルに溶解し蒸留水で洗浄した後、酢酸エチル層を濃縮し、次の構造をもつ化合物を得た。



の割合は 85% (エポキシ当量 176)

酸価 1.33 であった。

#### 実施例 2-4

ピロリン酸カリウムの添加量を変えた他は実施例 1 と同様に行ない、目的のエポキシ化合物を得た。結果を表-1 に示す。

#### 比較例 1

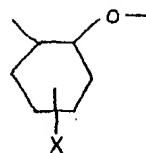
添加剤を加えずに反応を行ない、他は実施例 1 と同様にして目的のエポキシ化合物を得た。結果を表-1 に示す。

#### 実施例 5

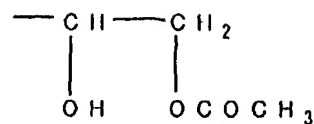
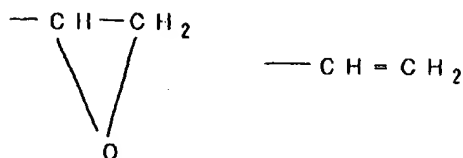
ピロリン酸カリウムの代わりにジオクチルトリポリリン酸ナトリウムを 0.3g 添加した過酢酸 286g を実施例 1 と同様に滴下して反応を行なった。反応粗液はキシレンを加え蒸留により酢酸エチル、酢酸、および過酢酸を除去し、目的のエポキシ化合物を得た。結果を表-1 に示す。

$$(n_1 + n_2 + n_3 = \text{平均 } 15)$$

ただし、B は次式で表わされる。



X は



であり

表-1

	過酢酸(g)	添 加 剤			生 成 物	
		化 合 物	使用量(g)	過酢酸に対する割合(%)	酸価	エポキシ当量
実施例 1	286	ピロリン酸 カリウム	0.2	0.07	1.3	176
2	286	"	0.5	0.17	0.74	180
3	286	"	1.0	0.35	0.46	177
4	286	"	2.0	0.70	0.61	179
比較例 1	286	—	—	—	4.4	189
実施例 5	286	ジオクチルトリポリ リン酸ナトリウム	0.3	0.10	6.8	164
6	286	"	1.0	0.35	4.7	153
比較例 2	286	—	—	—	11.2	189

## 実施例 6

ジオクチルトリポリリン酸ナトリウムの添加量を 1.0g に変えた他は実施例 5 と同様にして目的のエポキシ化合物を得た。結果を表-1 に示す。

## 比較例 2

添加剤を加えずに反応を行ない他は実施例 5 と同様にして目的のエポキシ化合物を得た。結果を表-1 に示す。

## (発明の効果)

上記のように、ポリリン酸およびその金属塩の添加量はきわめて少量であり、本発明によって得られるエポキシ樹脂は酸性物質の含有量がきわめて少ない耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれたエポキシ樹脂である。

特許出願人    ダイセル化学工業株式会社  
代 理 人    弁 理 士    越 場   隆